

PAWEŁ RELIGA

Wydział Materiałoznawstwa, Technologii i Wzornictwa, Politechnika Radomska, Radom

ROMAN GAWROŃSKI

Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Warszawska, Warszawa

ANNA SOBCZAK

Wydział Materiałoznawstwa, Technologii i Wzornictwa, Politechnika Radomska, Radom

Analiza wpływu parametrów procesowych na transport chromu(III) w układzie z immobilizowaną membraną ciekłą

Wprowadzenie

Prowadzone badania separacji i selektywnego rozdziału jonów metali przy użyciu ciekłych membran [1–6] wskazują na możliwość szerokiego ich zastosowania w tym zakresie. Możliwości te wynikają z obecności w membranie cząsteczki nośnika, substancji charakteryzującej się wysokim powinowactwem do transportowanego składnika fazy zasilającej. Działanie nośnika opiera się na odwracalnej reakcji kompleksacji pomiędzy przenośnikiem a substancją transportowaną. Zatem efektywność separacji związana jest z szybkością reakcji kompleksowania i rozkładu kompleksu oraz szybkością jego dyfuzji przez membranę. Parametrem mającym istotny wpływ na szybkość większości reakcji jest temperatura. Dyfuzja jest natomiast procesem silnie zależnym od stężenia substancji.

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań wpływu wybranych parametrów: stężenie przenośnika w membranie, temperatura, pH fazy zasilającej, na kinetykę transportu chromu(III) w układzie z ciekłą membraną immobilizowaną.

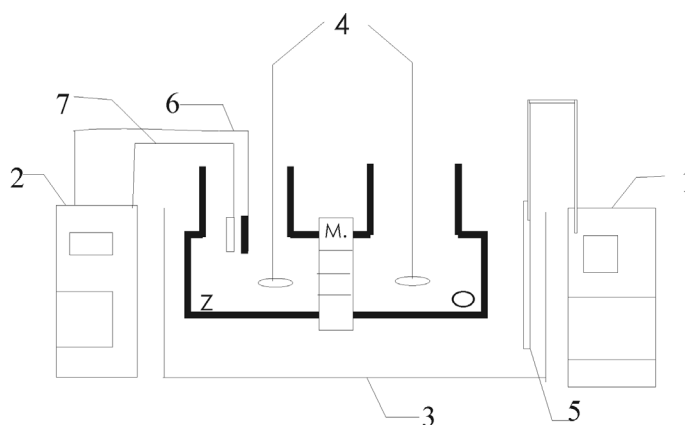
Część doświadczalna

Doświadczenia prowadzone były w układzie, który składał się z dwukomorowego cylindrycznego reaktora przedzielonego immobilizowaną membraną ciekłą (Rys. 1). W jednej z komór znajdował się roztwór fazy zasilającej (Z), a w drugiej roztwór fazy odbierającej (O).

Roztwór fazy zasilającej stanowił wodny roztwór azotanu chromu ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ cz.d.a., POCH) o stężeniu $0,1 \text{ mol Cr(III)/dm}^3$. Natomiast fazą odbierającą był wodny roztwór kwasu siarkowego (96% H_2SO_4 cz.d.a., *Lach-Ner*) o stężeniu 4 mol/dm^3 . Objętości obu komór były takie same i wynosiły 130 cm^3 .

Membranę stanowiła folia polimerowa PTFE (SARTORIUS AG) o wielkości porów $0,45 \mu\text{m}$ nasączona przez 24 godziny mieszaniną nafty (nafta oświetleniowa, *Dragon*) i o-ksylenu (*Fluka*). W roli przenośnika jonów chromu(III) wprowadzono do fazy membranowej kwas di-nonylnaftalenosulfonowy (DNNSA, *Aldrich*). Powierzchnia membrany wynosiła $15,2 \text{ cm}^2$.

W trakcie prowadzenia eksperymentów układ reakcyjny był termostatowany. Roztwory wodne w obu komorach mie-



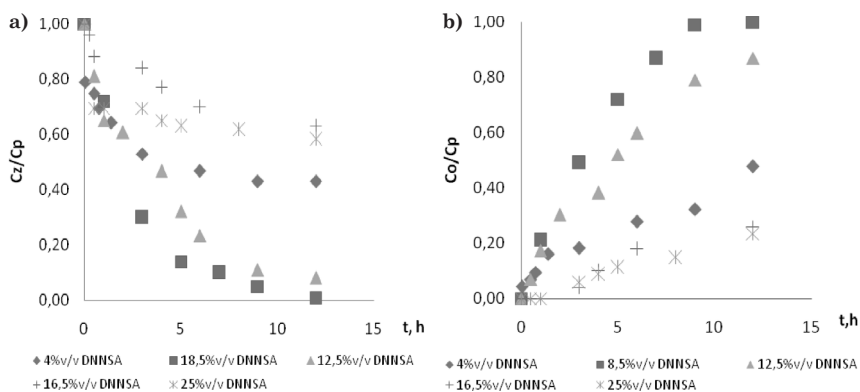
Rys. 1. Schemat układu pomiarowego. Z – faza zasilająca, O – faza odbierająca, M – membrana, 1 – cyrkulator, 2 – pH-stat, 3 – łaźnia wodna, 4 – mieszadła mechaniczne, 5 – termometr, 6 – elektroda pH, 7 – końcówka dozująca

szane były mieszadłami mechanicznymi ze stałą prędkością 120 obr/min . W określonych odstępach czasu pobierane były próbki z fazy zasilającej i odbierającej. Oznaczenia stężenia chromu (III) w fazach wodnych dokonywana metodą spektrofotometryczną z wykorzystaniem 1,5-difenylokarbazydu przy długości fali $\lambda = 540 \text{ nm}$.

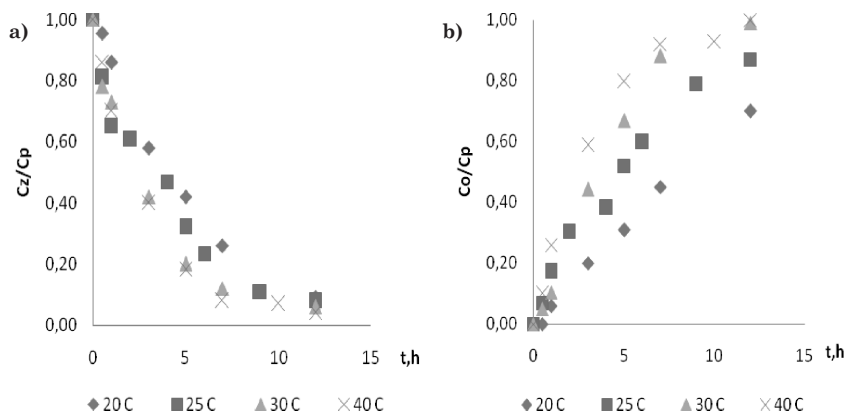
Omówienie wyników

Zgodnie z dotychczasowymi doświadczeniami autorów [3] oraz doniesieniami literaturowymi [5] dla danego stężenia początkowego substancji transportowanej istnieje optymalne stężenie przenośnika w membranie. Przeprowadzone w badanym układzie doświadczenia potwierdzają to stwierdzenie (Rys. 2). Ustalono, że dla stężenia początkowego chromu(III) równego $0,1 \text{ g/dm}^3$ optymalne stężenie przenośnika (DNNSA) w membranie wynosi $17\% \text{ v/v}$. W dalszych eksperymentach używano membrany o tym stężeniu DNNSA. Ponadto zaobserwowano, że przy optymalnym stężeniu przenośnika proces przebiega zgodnie z następującą reakcją I rzędu.

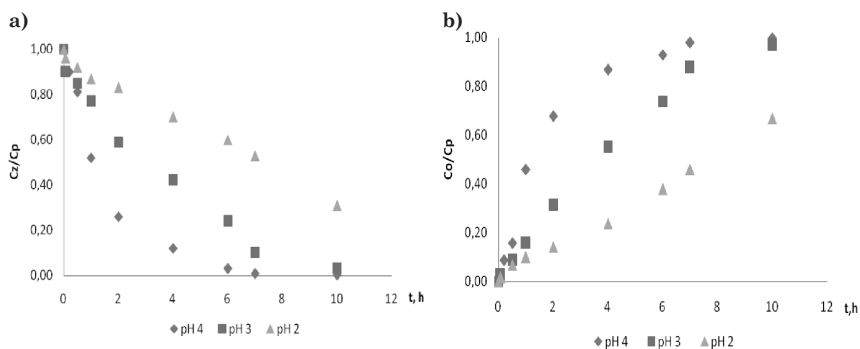
Na podstawie zaprezentowanych na rys. 3 wyników kolejnego eksperymentu można stwierdzić, że zauważalny jest znaczny wpływ temperatury na proces reekstrakcji. W przypadku tworzenia się kompleksu chrom(III)-DNNSA tempera-



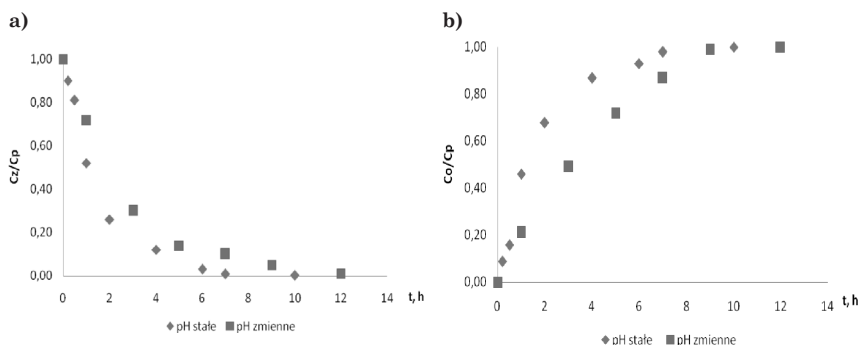
Rys. 2. Zmiany stężenia chromu(III) w czasie: a) w fazie zasilającej, b) w fazie odbierającej, dla różnych stężeń DNNSA w membranie



Rys. 3. Zmiany stężenia chromu(III) w a) fazie zasilającej, b) fazie odbierającej w czasie dla różnych temperatur



Rys. 4. Wpływ wartości pH fazy zasilającej na kinetykę transportu chromu(III) w: a) fazie zasilającej, b) fazie odbierającej



Rys. 5. Wpływ stałości pH fazy zasilającej na kinetykę transportu chromu(III) w: a) fazie zasilającej, b) fazie odbierającej

tura wpływa tylko nieznacznie na szybkość reakcji. Potwierdzeniem tego są prezentowane w tabelicy 1 wartości wyznaczonych stałych szybkości reakcji [4].

Tablica 1
Stale szybkości tworzenia kompleksu (k_z)
oraz rozpadu kompleksu (k_o) chrom(III)-DNNSA
w zależności od temperatury

Temperatura, °C	20	25	30	40
k_z , 1/h	0,194	0,225	0,261	0,288
k_o , 1/h	0,063	0,095	0,130	0,172

Uzyskane wyniki pozwoliły na obliczenie energii aktywacji reakcji przebiegających na granicy faz w badanym układzie. Wartości tych energii wynoszą odpowiednio: energia tworzenia kompleksu – $E_o = 34$ kJ/mol, energia rozpadu kompleksu – $E_z = 106$ kJ/mol. Etapem limitującym proces jest zatem reekstrakcja chromu z membrany do fazy odbierającej.

W celu sprawdzenia jak duży wpływ na efektywność procesu wywiera siła napędowa, którą jest różnica jonów wodorowych po obu stronach membrany, przeprowadzono badania kinetyki transportu dla kilku wybranych wartości pH, które były utrzymywane przez cały czas trwania procesu na stałym poziomie (Rys. 4). Obserwowano wyraźny wzrost szybkości ekstrakcji, jak i reekstrakcji chromu(III) dla wyższych wartości pH fazy zasilającej. Zaobserwowano również, że utrzymywanie stałej wartości pH w czasie eksperymentu dodatkowo przyspiesza proces (Rys. 5). Dla stałej wartości pH = 4 już po 6 godzinach cały chrom został przetransportowany do fazy odbierającej. Czas ten był o 4 godziny krótszy w stosunku do czasu procesu, w którym wartość pH była zmienna w trakcie trwania eksperymentu.

Wnioski

Efektywny transport w układach z membraną ciekłą jest możliwy tylko w wąskim zakresie wartości parametrów procesowych. Szczególnie dotyczy to parametrów, które mają bezpośredni wpływ na reakcję tworzenia i rozpadu kompleksu jon transportowany – przenośnik. Konieczne jest zatem przeanalizowanie wpływu tych parametrów dla danego przypadku.

LITERATURA

1. B. Gajda, C. A. Kozłowski, W. Apostoluk: Zesz. Nauk. Pol. Śl., Inż. Środ., 47, 281, (2002).
2. R. Gawroński, P. Religa: J. Membr. Sci., 286, 187, (2007).
3. R. Gawroński, P. Religa: Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska, 295, (2004).
4. P. Religa, R. Gawroński, P. Gierycz: Int. J. Molecular Sci., 10, 964 (2009).
5. A.A. Kalachev, L.M. Kardivarenko, N.A. Plate, V.V. Bagreev: J. Membrane Sci., 75, 1, (1992).
6. M.G. Buonomenna, T. Oranges, R. Molinari, E. Drioli: Water Environment Research, 78, nr 1, 69, (2006).